

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010111831 A  
(43)Date of publication of application: 20.12.2001

---

(21)Application number: 20000032515

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.

(22)Date of filing: 13.06.2000

(72)Inventor: CHOI, YUN SEOK

(51)Int. Cl H01M 10/40

---

(54) LITHIUM-SULFUR BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a lithium-sulfur battery containing a uniform and stable cathode plate by coating a current collector uniformly with lithium metal, therefore, the reaction of the electrode can be occurred uniformly.

CONSTITUTION: The lithium-sulfur battery comprises: the lithium cathode produced by coating the metal current collector with liquid-phase lithium, wherein the liquid-phase lithium is produced by melting lithium metal under the inert gas atmosphere; an anode produced by coating a current collector with an anode active material slurry comprising a conductive agent, a binder such as polyvinylidene fluoride and poly tetrafluoro ethylene, and an anode active material containing at least one sulfur-based material selected from the group consisting of sulfur, solid  $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{n}\geq 1)$ , and  $\text{Li}_2\text{Sn}(\text{n}\geq 1)$  dissolved catholite; a separator; an electrolyte containing lithium salts and an organic solvent.

&copy; KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20000613)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20020415)

Patent registration number (1003380320000)

Date of registration (20020513)

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01M 10/40

(11) 공개번호  
(43) 공개일자

특2001-0111831  
2001년12월20일

(21) 출원번호	10-2000-0032515
(22) 출원일자	2000년06월13일
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사, 김순택 대한민국 442-390 경기 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자	최윤석 대한민국 330-090 충청남도 천안시 쌍용동 일성아파트 507동 401호
(74) 대리인	유미특허법인 이상현
(77) 심사청구	있음
(54) 출원명	리튬-황 전지

### 요약

본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 이 리튬-황 전지는 불활성 기체 분위기 하에서 리튬 금속을 용융하여 액상의 리튬을 형성하고, 상기 액상 리튬을 금속 전류 집전체 위에 코팅하여 제조된 리튬 음극, 전류 집전체 위에 도포된 황 원소, 고체  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ) 및  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐소라이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질, 전기적으로 도전성 물질 및 바인더를 포함하는 양극, 상기 양극과 극판 사이에 위치하는 세퍼레이터 및 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함한다.

상기 리튬-황 전지는 활물질과 전류 집전체가 견고하게 부착되어 있는 음극 극판을 사용함에 따라, 전지 조립 공정시 취급이 용이하고, 활물질이 균일한 두께로 전류 집전체 표면에 코팅되므로, 전극 반응이 균일하게 일어날 수 있다.

### 색인어

리튬황전지, 리튬금속, 음극활물질, 용융

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

#### [산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 활물질이 균일하게 도포되어 있는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

#### [종래 기술]

리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 금속 물질 또는 리튬 이온 등의 금속 이온을 흡장 및 방출하는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 황-황 결합이 리튬 이온과의 환원 반응에 의해 분해되어 황-리튬 화합물을 형성하고, 형성된 황-리튬 화합물이 다시 분해되어 황-황 결합을 이루는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

상기 리튬-황 전지에서, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 경우에는 리튬 금속이 활물질 및 집전체로 동시에 사용될 수 있으므로, 별도의 전류 집전체를 사용할 필요없이 리튬 금속을 그대로 음극 극판으로 사용할 수 있다. 또는, 리튬을 고온에서 증발(evaporation)시켜, 증발된 리튬을 기판에 일정 두께로 증착시키거나, 리튬 금속 호일(foil)을 전류 집전체인 금속 호일 또는 엑스메트(exmet)등의 시트에 압착하는 방법으로 제조한 것을 음극 극판으로 사용할 수 도 있다.

이와 같은, 리튬 금속은 에너지 밀도가 높고, 전압이 높으며, 충전율이 양호하고 자기 방전율이 낮은 물질로서 활물질로 유용한 물질이다. 그러나 리튬 금속은 물과 폭발적으로 반응함에 따라, 그 사용이 어려운 문제점이 있다. 아울러, 상기 증착 방법은 공정 비용이 많이 소요되고, 제조 공정 조절이 어려운 문제점이 있고, 압착 방법은 공정상 제어가 힘들고 결합력이 약한 문제점이 있으며, 리튬 금속 호일은 그 물성이 물렁물렁하여 압착 공정에서 그 표면의 왜곡이 생길 우려가 많아 일정한 두께의 균일한 전극을 만들기 어려운 점이 있다. 또한, 리튬이 주위의 공기나 수분과 반응하여, 전류 집전체와 리튬 금속 호일 사이에 리튬 산화막이 형성되거나, 또한 폭발할 위험도 있으며, 리튬 금속 표면이 고르지 못함에 따라, 전위 차가 발생하여 전극 표면에서의 반응이 고르지 못하게 되어 전지 성능 및 수명에 악영향을 끼칠 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 금속이 전류 집전체에 균일한 두께로 코팅되어 균일하고 안정된 음극 극판을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 간단한 공정을 이용하여 리튬 금속을 전류 집전체에 견고하게 부착시켜, 전류 집전체와 리튬 금속 사이의 리튬 산화막 형성이 억제된 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 불활성 기체 분위기 하에서 리튬 금속을 용융하여 액상의 리튬을 형성하고, 상기 액상 리튬을 금속 전류 집전체 위에 코팅하여 제조된 리튬 음극; 전류 집전체 위에 도포된 황 원소, 고체  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ) 및  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐소라이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질, 전기적으로 도전성 물질 및 바인더를 포함하는 양극; 상기 양극과 극판 사이에 위치하는 세퍼레이터; 및 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 합침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 자세하게 설명한다.

본 발명은 리튬-황 전지는 음극 활물질로 에너지 밀도가 높고, 전압이 높으며, 충전율이 양호하고 자기 방전율이 낮은 리튬 금속을 이용한다.

본 발명의 리튬-황 전지용 음극 극판을 제조하기 위해서는, 먼저 불활성 기체 분위기 하에서 리튬 금속을 용융하여 액상의 리튬을 제조한다. 불활성 기체 분위기는 수분과 산소가 관리되는 아르곤 또는 질소 분위기가 바람직하며, 용융 공정을 수분과 산소가 관리되지 않는 분위기에서 실시하면, 리튬 금속이 주위의 수분이나 공기와 반응하여, 부산물인 리튬 산화물을 형성하거나 폭발할 위험이 있다. 리튬 용융 공정은 일반적인 금속 용융 공정으로서, 그 공정을 좀더 자세히 설명하면 리튬 금속을 100 내지 200℃로 가열하면 고체상의 리튬 금속이 액상으로 변화된다. 상기 불활성 기체 분위기는 아르곤 또는 질소 분위기를 사용할 수 있다.

제조된 액상 리튬을 금속 집전체의 표면에 원하는 두께로 코팅한 후 건조한다. 코팅 공정은 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 실시하는 것이 리튬을 집전체의 표면에 균일한 두께로 코팅할 수 있어서 바람직하다. 상기 금속 집전체로는 니켈이나 구리를 사용할 수 있다. 상기 코팅 및 건조 공정으로 액상 리튬이 굳어지면서, 전류 집전체에 견고하게 부착되며, 이로 인하여 이후 전지 제조 공정에서 취급이 용이하다. 또한, 활물질인 리튬이 전류 집전체에 견고하게 부착될 수 있고, 아울러, 리튬 금속을 전류 집전체에 균일한 두께로 코팅할 수 있어, 이 음극 극판을 이용한 전지에서 산화환원 반응이 일어나는 반응 표면이 균일하게 유지될 수 있으므로 전지 성능이 향상될 수 있다.

본 발명의 리튬-황 전지에서 양극 활물질로는 황 계열 물질인 황 원소, 고체  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ) 또는  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )이 용해된 캐소라이트를 사용할 수 있다. 또한 유기황(organosulfur) 또는 탄소-황 폴리머[( $\text{C}_2\text{S}_x$ ) $_n$ , 여기에서  $x=2.5-50$ ,  $n \geq 2$ ] 하나 이상을 더욱 사용할 수도 있다. 양극 극판을 제조하기 위해서는, 먼저 유기 용매에 바인더를 녹여 바인더 용액을 제조한 후, 상기 용액에 도전제를 첨가하여 분산시킨 후, 상기 양극 활물질을 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 이 양극 활물질 슬러리를 전류 집전체에 도포하여 양극 극판을 제조한다. 상기 전류 집전체로는 탄소나 코팅된 AI 기판을 사용할 수 있다.

상기 도전성 물질로는 카본(상표명: 슈퍼 P), 카본 블랙, 전기적으로 도전성 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 상기 바인더로는 폴리비닐렌 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리피롤리돈 또는 폴리비닐 알콜이 사용될 수 있다. 상기 유기 용매로는 양극 활물질 슬러리 조성물에서 일반적으로 사용되는 유기 용매는 어떠한 것도 사용될 수 있으며, 그 대표적인 예로 아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있다.

전해질은 리튬염과 유기 용매를 포함한다. 유기 용매로는 일반적으로 리튬-황 전지에서 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 1,3-디옥솔란, 디글라임, 설포판, 디메톡시 에탄 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 리튬-황 전지에서 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate),  $\text{LiPF}_6$  또는  $\text{LiBF}_4$  등을 사용할 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다.

#### (실시예 1)

리튬을 수분과 산소가 조절되는 불활성 기체 분위기(Ar) 하에 180℃에서 용융하여 액상의 리튬을 제조하였다. 얻어진 액상 리튬을 니켈 집전체에 닥터 블레이드를 이용하여 코팅하여 리튬-황 전지용 음극 극판을 제조하였다.

아크릴로니트릴 용매에 폴리비닐아크릴레이트 바인더를 녹여 바인더 용액을 만들고, 이 용액에 도전제로 카본 분말(Super P)을 첨가하여 분산시킨 후 평균입도 20 $\mu\text{m}$  정도로 분쇄된 황( $\text{S}_8$ ) 분말을 첨가하여 불밀로 하루이상 교반하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다( $\text{S}_8$  : 바인더 : 도전제 = 60 : 20 : 20 중량%). 제조된 슬러리를 탄소가 코팅된 AI 기재에 코팅한 후 80℃ 건조로에서 1시간 건조하였다. 건조된 극판을 롤프레스를 이용하여 극판 두께가 50 $\mu\text{m}$ 이 되도록 하여 양극 극판을 제조하였다.

제조된 양극 극판을 진공 오븐(60℃)에서 하루 이상 방치한 후 수분과 산소가 제어되는 글로브 박스로 옮겨, 이후 작업은 글로스 박스에서 진행하였다. 양극 극판과 음극 극판을 일정한 크기로 각각 잘라 양극과 음극용 탭을 부착시킨 후, 폴리에틸렌 세퍼레이터를 사이에 두고 일정한 인장력(tension)을 가하면서 권취하여, 파우치에 삽입하고 전해액이 주입될 부분만 제외하고, 나머지 부분은 밀봉하였다. 이어서, 1M  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 1,3-디옥솔란/디글라임/설포판/디메톡시 에탄(50 : 20 : 10 : 20 부피비) 전해액을 상기 파우치에 투입하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

#### (비교예 1)

리튬 호일을 니켈 집전체에 압착하여 제조된 리튬-황 전지용 음극 극판을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

#### (비교예 2)

리튬 금속을 리튬-황 전지용 음극 극판으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

상기 실시예 1과 비교예 1-2의 리튬-황 전지를 0.1C으로 1시간 동안 충전한 후, 0.4C으로 1.8V까지 방전하여, 첫 번째 사이클 용량에 대한 잔존 용량 %를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

사이클 수	비교예 1 용량[mAh/g]	잔존 용량/ 1 사이클 용량[%]	비교예 2 용량[mAh/g]	잔존 용량/ 1 사이클 용량[%]	실시예 1 용량[mAh/g]	잔존 용량/ 1 사이클 용량[%]
1	550	100	559	100	560	100
50	467	85	486	87	504	90
100	303	55	336	60	392	70

상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 전지가 비교예 1 및 2의 전지보다 용량이 우수하며, 충방전에 따른 용량 감소가 적음을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬-황 전지용 음극 극판의 제조 방법은 활물질과 전류 집전체가 견고하게 부착되어 있어, 전지 조립 공정시 취급이 용이하고, 활물질이 균일한 두께로 전류 집전체 표면에 코팅되므로, 전극 반응이 균일하게 일어날 수 있는 음극 극판을 제조할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

불활성 기체 분위기 하에서 리튬 금속을 용융하여 액상의 리튬을 형성하고, 상기 액상 리튬을 금속 전류 집전체 위에 코팅하여 제조된 리튬 음극;

전류 집전체 위에 도포된 황 원소, 고체  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ) 및  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐소라이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 2개 이상의 황 계열 물질을 포함하는 양극 활물질, 전기적으로 도전성 물질 및 바인더를 포함하는 양극;

상기 양극과 극판 사이에 위치하는 세퍼레이터; 및

상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질

을 포함하는 리튬-황 전지.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 코팅 단계는 닥터 블레이드를 이용하여 실시하는 것인 리튬-황 전지.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 전류 집전체는 니켈 또는 구리인 리튬-황 전지.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리피롤리돈 및 폴리비닐알콜로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.